

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО ОСАДКА ЦИНКА И НИКЕЛЯ ПРИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Патрушев А.В., Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Останина Т.Н.
УрФУ, murib@rambler.ru

Основным критерием ресурсо- и энергосбережения является создание технологий формирования новых изделий с комплексом специфических свойств. Методы порошковой металлургии позволяют получать изделия с уникальными свойствами, при этом сокращаются расходы на проведение трудоемких операций и снижаются безвозвратные потери цветных металлов. В ходе электролиза водных растворов осаждаются дендритные осадки, из которых при послеэлектролизной обработке получают порошки металлов.

Основными технологическими свойствами готовой продукции являются насыпная плотность и гранулометрический состав порошка. Как показано ранее [1], свойства порошка зависят и определяются структурой дендритного осадка. Широкое применение электролитического способа получения порошков металлов сдерживается отсутствием теории, описывающей изменение структуры дендритного осадка от условий электролиза.

Электроосаждение дендритных осадков металлов проводят, как правило, из разбавленных водных растворов солей металлов при высоких плотностях тока. Для описания процесса роста дендритного осадка металла на цилиндрическом электроде использована разработанная ранее модель [2]. Процесс электролиза проводят при заданном токе I_3 , превышающем предельный ток $I_{пр}$ в Ки раз. Разряд ионов металла вытеснен на внешнюю поверхность рыхлого осадка, представляющего фронт роста и состоящий из N полусферических вершин радиусом r_B . В ходе электролиза меняется площадь фронта роста осадка, а также его структурные параметры.

Изменение длины дендритов y во времени, можно описать, используя дифференциальную форму закона Фарадея:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{zF} i_B, \quad (1)$$

где V – мольный объем металла, $\text{м}^3/\text{моль}$; i_B – плотность тока на вершинах дендритов, $\text{А}/\text{м}^2$.

При заданном токе на электроде диаметром d_0 и высотой h плотность тока на фронте роста составляет i_z :

$$i_z = \frac{I}{\pi(d_0 + 2y)h}. \quad (2)$$

На единице поверхности фронта роста, в свою очередь, ток i_z перераспределяется по вершинам дендритов

$$i_B = \frac{i_z}{2\pi N r_B^2} = \frac{I}{2\pi^2 N r_B^2 (d_0 + 2y)h}. \quad (3)$$

Подставляя выражение (1) в (3), разделяя переменные и интегрируя в пределах от 0 до t и от y_0 до y , получаем выражение, учитывающее начальную высоту неровности поверхности y_0 , условия электролиза K_i , $i_{\text{пр}}$, природу кристаллизующегося металла V , z , и структурные характеристики дендритного осадка N и r_B :

$$d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2) = \frac{V i_{\text{пр}} K_i d_0}{z F 2 p N r_B^2} t. \quad (4)$$

Зависимость $d_0 y + y^2 - (d_0 y_0 + y_0^2)$ от t позволяет провести расчет изменения $N r_B^2$. Определив кинетические параметры электродного процесса, можно разделить параметры N и r_B .

Для проведения экспериментальных наблюдений за развитием дисперсных осадков цинка и никеля была использована установка, которая позволяет одновременно проводить электрометрические измерения и видеонаблюдения за развитием осадка, а также определить объем выделяющегося в ходе электролиза водорода для оценки выхода по току металла. В центр цилиндрической ячейки подводится стержневой катод. По краю ячейки располагается анод, выполненный из листа того же металла. Для сбора водорода в ячейку над катодом помещается воронка, соединенная с бюреткой. Исследования проводили в растворах с одинаковой концентрацией ионов металла 0,123 М при коэффициенте истощения $K_i = 3$. С помощью потенциостата Solartron 1280Z в гальваностатическом режиме поддерживали необходимое значение тока. Изменения потенциала электрода регистрировали с использованием потенциостата, соединенного с ПК, видеозапись роста осадка проводили с помощью видеокамеры Sony DCR-SR200E.

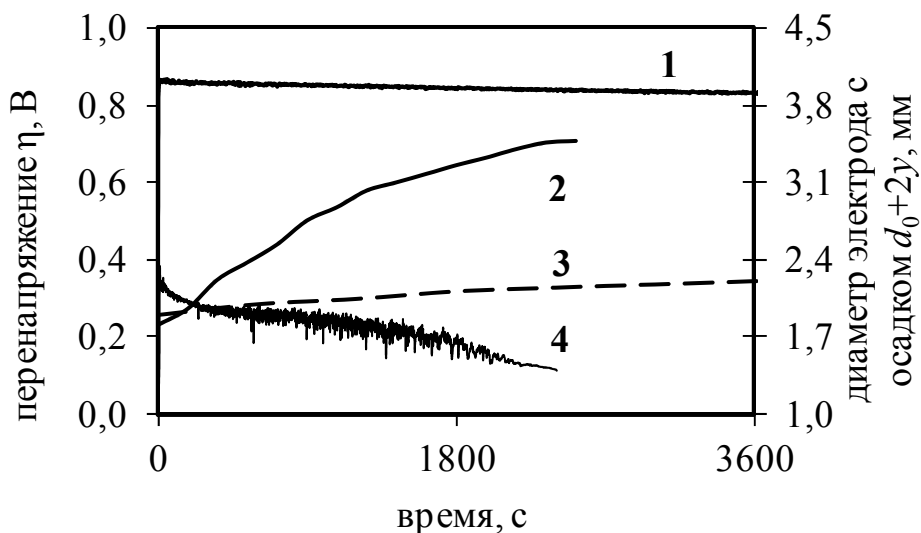


Рис. 1. Динамика изменения перенапряжения η (1, 4) и диаметра электрода с осадком d_0+2y (2, 3) при электролизе никеля (1, 3) и цинка (2, 4)

Потенциал электрода в начальный момент времени сдвигается в область отрицательных значений, затем по мере развития осадка перенапряжение уменьшается. Прекращение роста осадка цинка в длину сопровождается резким

снижением перенапряжения, а в случае дендритов никеля такого изменения не наблюдается. Осадок порошка никеля растет медленнее, длина дендритов за время опыта достигает 0,34 мм, тогда как дендриты цинка за время опыта удлиняются на 0,73 мм.

Модельные представления (1-4) позволили провести расчет изменения структурных параметров дендритного осадка во времени (рис. 2).

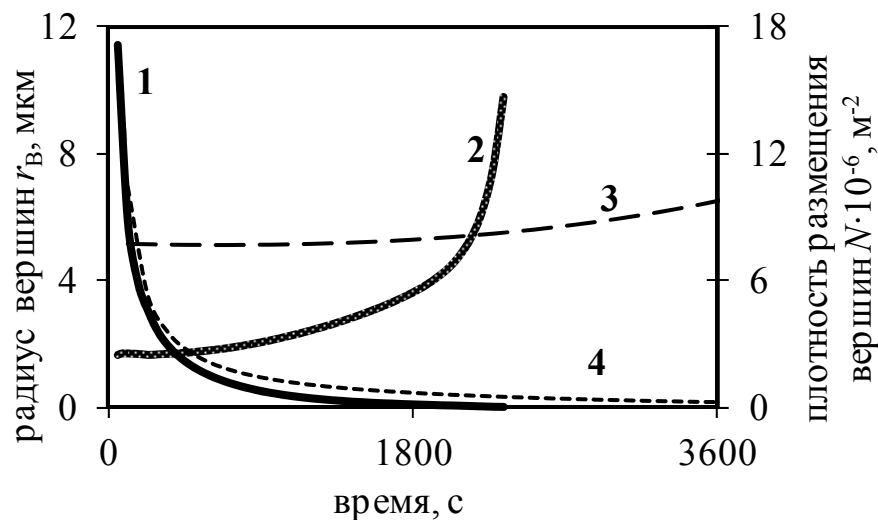


Рис. 2. Структурные параметры r_B (2,3) и N (1,4) цинка (1,2), никеля (3,4)

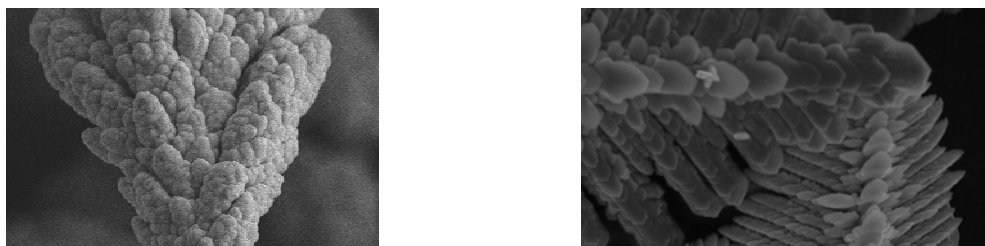


Рис. 3. Микрофотографии дендритных осадков никеля (слева) и цинка (справа) при увеличении $\times 2000$. Время получения дендритов цинка — 40 мин., никеля — 5 ч

В ходе кристаллизации осадка происходит постепенное уменьшение плотности размещения вершин дендритов на фронте роста, радиус вершин дендритов в процессе электролиза увеличивается медленно. Резкий спад перенапряжения при кристаллизации дендритов цинка сопровождается быстрым увеличением радиуса вершин дендритов. Отличия в динамике роста (рис. 1) и структуре (рис. 2, 3) дендритов цинка и никеля, очевидно, связаны с различием кинетических параметров разряда этих металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226

Библиографический список

1. Порошки цветных металлов: справочник / Под ред. С.С. Набойченко. М.: Металлургиздат, 1997. 542 с.
2. Останина Т.Н., Мурашова И.Б., Кузьмина Е.Е. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 1329-1333.